

SINTESIS KOMPOSIT ANORGANIK-ORGANIK DARI 2,5-DIMERKAPTO-1,3,4-THIADIAZOL DAN SILIKA GEL 60 MELALUI PROSES SOL-GEL

SAYEKTI WAHYUNINGSIH

Jurusan Kimia FMIPA – UNS Surakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan reaksi antara silika gel dengan 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol pada fase gel dengan pelarut 1 M NaOH dalam etanol untuk modifikasi struktur padatan silika. Silika gel mula-mula diaktivasi pada temperatur 110°C selama 24 jam kemudian ditambah pelarut untuk membentuk fase sol-gel. 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol dalam pelarut yang sama kemudian direaksikan dengan gel silika selama 24 jam.

Identifikasi struktur padatan dilakukan dengan spektra IR menunjukkan adanya pergeseran vibrasi ulur C-N dari 1122,5 cm^{-1} menjadi 1049 cm^{-1} ; vibrasi ulur Si-O siloksan dari 1101,3 cm^{-1} menjadi 1071 cm^{-1} dan menghilangnya serapan pada 796,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi Si-O dari silanol. Sedangkan pada fase larutan hasil *leaching* yang dipelajari spektra elektroniknya dengan spektrometer UV/VIS menunjukkan adanya pergeseran serapan maksimum sebesar 38-47 nm ke arah panjang gelombang lebih kecil yang disebabkan oleh reaksi substitusi pada dimerkaptotiadiazol. Sehingga ikatan antara silika dengan dimerkaptotiadiazol kemungkinan merupakan ikatan antara atom Si dari silika dengan atom N dari gugus azol pada cincin heterosiklik thiadiazol.

1. PENDAHULUAN

Masalah limbah logam yang ada pada perairan khususnya diperkotaan telah menjadi masalah nasional yang masih sulit dipecahkan. Beberapa ion logam pencemar air yang cukup berbahaya adalah cadmium, timbal, seng, merkuri, tembaga dan besi (Connel Miller, 1995). Sebenarnya sumber utama pemasukan logam pencemar dalam sistem perairan adalah kegiatan manusia itu sendiri. Kajian tentang impregnasi ligan organik pada padatan anorganik secara ikatan kimia dikerjakan untuk memperbaiki sifat adsorpsi silika terhadap logam-logam pencemar air. Ikatan dimerkapto-thiadiazol pada ujung-ujung rantai polimer silika diharapkan dapat memperbaiki sifat adsorpsi dari silika.

Beberapa metode modifikasi permukaan silika gel adalah metode pemanasan yang akan merubah rasio gugus silanol dan siloksan, metode impregnasi langsung fase padat-cair

dan metode impregnasi tak langsung sistem padat-cair. Impregnasi ligan dimerkapti-thiadiazol sistem padat-cair telah dilakukan oleh Terada (1983) secara impregnasi langsung. Sedangkan impregnasi tak langsung pada sistem padat-cair telah dilakukan oleh Lessi (1996).

Pembentukan komposit Silika dimerkaptotiadiazol melalui proses sol-gel kemungkinan akan memberikan hasil yang lebih baik karena aktivitas silika meningkat pada fase sol-gel sehingga lebih memungkinkan untuk terjadinya reaksi kimia. Reaksi pada fase sol-gel dapat dikarakterisasi dari terlarutnya silika gel ke bentuk monomer, dimer, dan oligomer. Pembentukan ikatan antara dimerkaptotiadiazol dengan hasil depolimerisasi silika kemudian akan didukung oleh proses kondensasi dari fase sol-gel jika kondisi pH diturunkan. Pada umumnya kecepatan kondensasi tergantung pada konsentrasi dari monomer, dimer, dan oligomer dan stabilitas

dari partikel koloidal. Pada proses kondensasi ini ligan yang telah berikatan dengan silika akan bergabung kembali dengan polimer silika. Dimerkaptothiadiazol adalah salah satu ligan organik yang memiliki gugus thiol, merkaptto, dan azol pada sistem heterosiklik sehingga sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan silika gel.



Penggunaan silika gel sebagai material awal pada pembuatan adsorben baru ternyata masih banyak diminati. Pada penelitian ini dipelajari pembentukan ikatan silika gel-dimerkaptothiadiazol yang dilakukan pada fase sol-gel. Karakterisasi hasil dilakukan dengan mempelajari spektrum elektronik dan spektra IR. Spektrum elektronik dipelajari untuk melihat terjadinya pergeseran elektronik bila terbentuk ikatan baru. Sedangkan spektra IR dipergunakan untuk melihat adanya perubahan vibrasi gugus-gugus yang terlibat pada pembentukan ikatan silika-dimerkaptothiadiazol. Hasil penelitian ini diharapkan akan berguna sebagai material adsorben baru.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer UV/VIS double beam merek Milton Roy dan spektrofotometer IR merek Shimadzu model FT IR 8201 PC. Sampel untuk spektrofotometer IR dipreparasi dengan teknik KBr pellet, sedangkan spektrum elektronik diukur dengan media pelarut air.

Bahan yang digunakan adalah silika

gel 60 dari merk, 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol 98% dari Aldrick, etanol 97% dan Natrium Hidroksida dari merk. Bahan-bahan tersebut dipergunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

Preparasi (SiO₂)- dimerkaptothiadiazol

40 gr gel diaktivasi pada temperatur 110°C selama 24 jam. Silika gel yang telah diaktivasi kemudian ditambahkan 60 mL NaOH 1 M dalam etanol hingga terbentuk gel. Sementara dimerkaptothiadiazol sebanyak 4 gr dilarutkan ke dalam pelarut yang sama. Larutan dimerkaptothiadiazol kemudian ditambahkan pada gel silika sedikit demi sedikit. Reaksi dilakukan pada temperatur kamar selama 24 jam. Padatan yang diperoleh kemudian dipisahkan dari filtratnya dan dicuci dengan akuades sampai air cucian bening. Selanjutnya padatan dikeringkan dalam oven 60°C sampai kering.

Karakterisasi dengan Spektrum Elektronik

Spektrum elektronik dari dimerkaptothiadiazol dan silika diukur pada panjang gelombang 300-400 nm. Demikian juga spektrum elektronik dari dimerkaptothiadiazol tersubsitusi. Ketiga spektrum elektronik yang diperoleh dapat diperbandingkan

Karakterisasi dengan Spektra IR

Untuk mempelajari ikatan yang terjadi dari struktur padatannya dapat digunakan metode pergeseran energi vibrasi dari spektra IR. Sebanyak 1 mg sampel padat dicampur dengan KBr kering untuk dibuat pellet. Jika ikatan terjadi maka akan terjadi perubahan energi

vibrasi dari gugus-gugus yang berikatan jika dibandingkan dengan spektra silika atau dimerkaptothiadiazol.

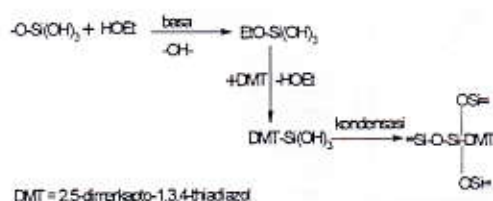
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis (SiO₂)- dimerkaptothiadiazol

Silika pada pH tinggi dengan ketersediaan Na⁺ akan mengalami proses depolimerisasi. Pada pH di bawah polimerik SiO₂ rantai pendek masih memiliki kecenderungan besar untuk berikatan satu dengan lainnya melalui kondensasi membentuk ikatan Si-O-Si sebagai rantai koloidal. Jika pH jauh diatas 7 maka silika akan memiliki muatan netto negatif dan dapat saling bertolakan satu sama lain jika tidak tersedia penetral muatan. Depolimerisasi pada pH tinggi pada larutan alkoholik sangat efektif karena proses depolimerisasi yang sangat didukung oleh konsentrasi OH⁻



Terjadinya ikatan antara silika dengan dimerkaptothiadiazol kemungkinan didukung oleh ketersediaan atom Si yang memiliki muatan parsial positif dan dalam keadaan kurang stabil karena konsentrasi OH⁻ yang tinggi dan dipengaruhi pelarut. Sedangkan dimerkaptothiadiazol pada pH tinggi mengalami deprotonasi sehingga kebasaan gugus azol meningkat.



Saat pH diturunkan (pada saat pencucian dengan aquades) proses kondensasi

dapat berjalan lebih efektif, sehingga dapat mengakibatkan rantai monomer atau dimer yang terputus dapat terkondensasi kembali.

Spektra IR

Serapan IR terseleksi dari ligan dimerkaptothiadiazol bebas, SiO₂ dan (SiO₂)⁻ dimerkaptothiadiazol terangkum pada tabel 1.

Tabel 1. Spektra IR tereselaksi (cm⁻¹)

	vC-N	vSi-O _{ol}	vS-O _{an}
dimerkaptithiadiazol	1122,5		
SiO ₂		796,5	1103,3
(SiO ₂)- dimerkaptithiadiazol	1049,0	Tidak tampak	1071,0

vSi-O_{ol} = VS-O dari silanol, vS-O_{an} = VS-O dari siloksan

Biasanya vibrasi gugus dalam keadaan tak berikatan akan memiliki bilangan gelombang yang lebih besar dibandingkan vibrasi gugus fungsional dalam keadaan terikat akibat terjadinya perubahan panjang ikatan. Terjadinya pergeseran pita serapan IR dari C-N, Si-O_{ol} = S-O_{an} tersebut dapat terjadi sebagai akibat dari perubahan panjang ikatan. Perubahan panjang ikatan terjadi karena terbentuknya ikatan baru oleh perubahan densitas elektron. Energi vibrasi C-N turun disebabkan arus densitas elektron yang mengarah ke atom Si. Arus elektron yang mengarah ke atom Si menyebabkan ikatan C-N relatif melemah sehingga serapan vibrasinya turun. Vibrasi dari Si-O pada (SiO₂)⁻ dimerkaptothiadiazol yang tidak muncul mengindikasikan secara kuat tersubstitusinya OH pada gugus silanol bebas dengan dimerkaptothiadiazol. Namun hal ini tidak menandakan semua gugus silanol tertutup

oleh dimerkaptothiadiazol, karena ternyata serapan vibrasi pada $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi gugus OH terikat hidrogen masih tampak. Penurunan energi vibrasi Si-O kemungkinan sedikit melemahkan kekuatan ikatan Si-O pada siloksan sehingga energi vibrasinya turun.

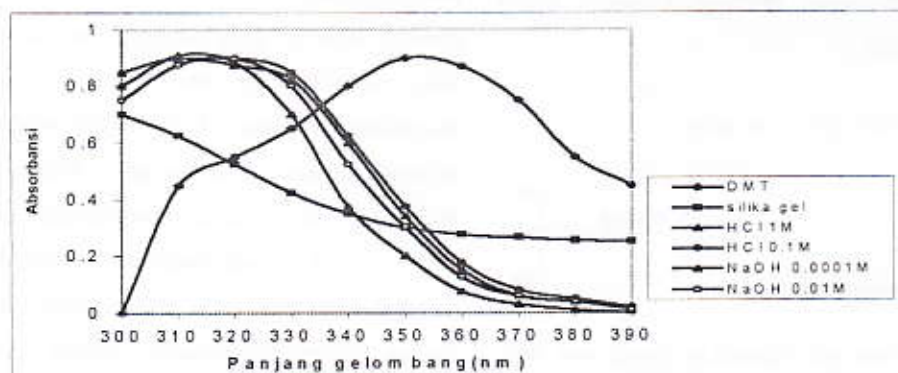
Spektrum elektronik

Ligan dimerkaptithiadiazol memiliki gugus kromofor merkpto, thiol dan azol dan sistem heterosiklik yang terdelokalisasi penuh. Tersedianya gugus-gugus kromofor tersebut mengakibatkan dimerkaptothiadiazol memiliki spektrum elektronik pada daerah UV dan Vis. (Gambar 1) Jika dimerkaptothiadiazol mengalami reaksi substitusi pada gugus aktifnya maka lingkungan elektroniknya menjadi berubah dan mengakibatkan tingkat energi orbital-orbital mengalami perubahan. Panjang gelombang yang diabsorb yang merupakan pencerminan dari perbedaan tingkat energi elektronik.

Transisi elektronik pada ikatan σ -Si dapat terjadi dari transisi orbital σ ke orbital σ^* dengan λ_{maks} 300 nm (literatur menyebutkan $\lambda_{\text{maks}} = 294 \text{ nm}$ (Siao, Y.H, dkk, 1994)). Tran-

sisi elektronik yang terjadi pada ligan dimerkaptothiadiazol kemungkinan merupakan hasil transisi elektronik pada orbital-orbital σ , π , n , σ^* , dan π^* . Transisi elektronik pada λ_{maks} 354 nm kemungkinan merupakan transisi elektronik dari orbital n ke orbital π^* sedangkan transisi elektronik dengan energi lebih tinggi pada λ_{maks} 310 nm kemungkinan merupakan transisi elektronik dari orbital π ke orbital π^* (transisi forbidden).

Spektrum elektronik dari dimerkaptothiadiazol tersubstitusi tampak mengalami pergeseran λ_{maks} (Gambar1). Pergeseran hipso-kromik (pergeseran biru) yang nampak terjadi karena ter-substitusinya proton yang terikat pada N dari azol dengan asam ortosilikat yang mengakibatkan tingkat energi orbital-orbital mengalami perubahan. Pergeseran hipokromik (pergeseran merah) terjadi jika tinjauannya dipandang dari transisi elektronik pada ikatan σ Si. Transisi elektronik dari orbital σ ke orbital σ^* bergeser dari λ_{maks} 300 nm ke λ_{maks} 313 nm. Namun belum dapat diterangkan secara pasti transisi elektronik pada λ_{maks} 313 nm sebagai hasil transisi elektronik dari dimerkaptothiadiazol atau dari ikatan σ .



Gambar 1. Spektrum elektronik Dimerkaptothiadiazol, Silika dan Silika-Dimerkaptodiazol.

IV. KESIMPULAN

Pembentukan ikatan silika dengan ligan dimerkaptotiadiazol pada fase sol-gel dengan menggunakan pelarut etanol dapat terjadi dan dapat diprediksi ikatannya dengan spektra IR dan spektrum elektronik. Sangat memungkinkan sintesis nanokomposit anorganik-organik yang dilakukan pada fase sol-gel untuk diaplikasikan pada bidang yang luas.

DAFTAR PUSTAKA

- Barbonneau, F., Dire, S., Bonhome, Coury, L., dan Livage, *Sol-gel Sythesis of Heterometallic Oxopolimer*, In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P.W., Allcock, H.R., dan Wynne, K.J, ACS Symposium Series 572, American Chemical Society, Washington, PC, 1994, pp 183-194.
- Connel, D.W., dan Miller, G.J., penerjemah: Yanti Koestur, 1995, *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran*, UI-Press, Jakarta.
- Ishizaki, K, 1998, *Porous Materials Process technology and Applications*, Kluwer Academic Publisers, Dordrecht.
- Lessi, P., Filho, N.L.D., Moreira, J.C., dan Campos, J.T.S., 1996, *Sorption and Preconcentration of metal Ions on Silica Gel Modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole*, Anal. Chim. Acta., 327: 183-190.
- Jolly, W.L., 1991, *Modern Inorganic Chemistry*, Second Edition, Mc-Graw-Hill, Inc, New York.
- Schmidt, H., dan Krug, H., *Sol-gel based Inorganic-Organic Composite Materials*, In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P.W., Allcock, H.R., dan Wynne, K.J, ACS Symposium Series 572, American Chemical Society, Washington, PC, 1994, pp 55-63.
- Siao, Y.H., Banoverzt, J.P., dan Waymouth, R.M., *Substituent Effect on UV absorbtion of σ conjugated polysilanes*, In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P.W., Allcock, H.R., dan Wynne, K.J, ACS symposium Series 572, American Chemical Society, Washington, PC, 1994, pp 55-63.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., dan Morrill, T.C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compoud*, Fifth edition, John Wiley and sons, Inc., New York.
- Terada, K., Matsomoto, K., dan Kimuro, H., 1983, *Sorption of Copper (II) by Some Complexing Agent Loaded on Various Supports*, Anal. Acta, 237-247.